

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-041309

(43)Date of publication of application : 13.02.1996

---

(51)Int.Cl.

C08L 71/10  
C08L 79/08  
C23F 4/00  
H01L 21/302

---

(21)Application number : 06-195911

(71)Applicant : HOECHST JAPAN LTD

(22)Date of filing : 28.07.1994

(72)Inventor : OSHITA TETSUYA

---

### (54) POLYBENZIMIDAZOLE RESIN ARTICLE FOR DRY ETCHING APPARATUS

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a resin article for a dry etching apparatus which can prevent deterioration, prolong the service life and rationalize the maintenance by using a mixture of polybenzimidazole with a polyarylene ketone to form at least the surface of the article.

CONSTITUTION: A resin article for use within or around a dry etching apparatus, wherein at least the surface of the article comprises an intimate mixture contg. 10 to 80wt.% polybenzimidazole and 90 to 20wt.% polyarylene ketone. The mixture has excellent heat, chemical and, radiation resistances and other properties and is very suited as a material for components used within or around a dry etching apparatus where heat and plasma resistances are required. The components include, for example, bolts, nuts, and bush bearing. Examples of members to be etched include semiconductor wafers, liquid crystal displays, and hard disks.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.08.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41309

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 2 月 13 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	類別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/10	L Q K			
79/08	L Q Z			
C 2 3 P 4/00		A 9352-4K		
H 0 1 L 21/302				
			H 0 1 L 21/ 302	Z
			審査請求 未請求 請求項の数 1	F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-195911

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 7 月 28 日

(71) 出願人 000113137

ヘキストジャパン株式会社

東京都港区赤坂 8 丁目 10 番 16 号

(72) 発明者 大下 哲也

東京都港区赤坂 8 丁目 10 番 16 号 ヘキスト  
ジャパン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 ドライエッチング装置用ポリベンゾイミダゾール系樹脂製物品

(57) 【要約】

【目的】 ドライエッチング装置内又はその周辺で用いられる各種物品の劣化を防ぎ、長寿命化、破損等に伴うメンテナンス作業の合理化、ひいてはエッチング装置そのものの長寿命化、合理化及び性能を改善することのできるドライエッチング装置用ポリベンゾイミダゾール系樹脂製物品を提供する。

【構成】 ドライエッチング装置のチェンバー内又はその周辺で使用される物品であって、少なくとも表面部分がポリベンゾイミダゾール及びポリアリーレンケトンを含む均質混合物から成ることを特徴とする、例えば、ボルト、ナット、プッシュ軸受又は被エッチング部材固定用治具等のドライエッチング装置用ポリベンゾイミダゾール系樹脂製物品。

(2)

特開平8-41309

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ドライエッチング装置のチェンバー内又はその周辺で使用される物品であって、少なくとも表面部分がポリベンゾイミダゾール10～80重量%及びポリアリーレンケトン90～20重量%を含有する均質混合物から成ることを特徴とするドライエッチング装置用ポリベンゾイミダゾール系樹脂製物品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体処理装置としてのエッチング装置、特にプラズマエッチング装置等のドライエッチング装置に使用される物品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 エレクトロニクス用半導体を製造する工程においては、基板となるシリコンウエハーの表面よりリン、ホウ素、砒素等の不純物を添加するために、所望の部分の酸化膜を除去したり、或いは、表面に蒸着した金属膜を加工し電極や配線を作る操作が行われる。かかる操作は、一般にエッチングと呼ばれている。

【0003】 エッチングには、大別すると、ウェットエッチングとドライエッチングとがある。ウェットエッチングとは、除去しようとする材料を化学物質によって溶解させる方法である。例えば、二酸化ケイ素はフッ化水素酸に溶解するが、シリコンは殆ど溶解しないことを利用して、酸化膜の除去には酸化剤とフッ化水素酸から成るエッチング液を用いることができる。

【0004】 一方、ドライエッチングとは、リソグラフィによりパターン形成したシリコンウエハーにガスを供給し、反応を起こさせ、蒸気圧の高い物質又は揮発性の高い物質を生成せしめることによって、エッチングを行う方法である。ドライエッチングは、手法によりプラズマエッチングとリアクティブイオンエッチング(RIE)とに分類される。ドライエッチングは、ウェットエッチングに比して、より微細な加工ができるので、半導体素子の高集積化、高機能化の流れと共に、微細加工プロセスに対する要求水準が益々高度化する現在では、ドライエッチングが、エッチング法の主流となっている。

【0005】 ドライエッチング装置内において用いられるボルトやナット等の物品の材質としては、絶縁性や耐熱性等の理由により、合成樹脂、セラミックス又は石英が使用されている。特に、プラズマエッチングの場合には、操作条件が高温であり、且つプラズマにも侵されやすいので、耐熱性、絶縁性及び耐プラズマ性の高い樹脂、例えばポリイミド、フッ素樹脂、ポリカーボネート、芳香族ポリエステル等が使用されている。また、ドライエッチング装置の周辺で使用される物品も、部分的ではあるがエッチング環境にさらされるので、絶縁性及び耐熱性が要求される。

【0006】 しかしながら、従来ドライエッチング装置

2

に用いられてきたポリイミド等の樹脂では、耐熱性、耐プラズマ性又は機械的強度が不十分なため、かかる樹脂をドライエッチング装置のボルト、ナット、プッシュ軸受又は固定用治具等の材料として用いた場合、過熱による消耗、プラズマによる浸蝕、強度劣化による破壊、パティクルコンタミネーションが起きる等の諸問題があった。

【0007】 また、ポリベンゾイミダゾールとポリアリーレンケトンとの均質混合物及びその焼結体、射出成形品は、特開平3-41150号公報、特開平2-29683号公報に開示され、更に焼結体、射出成形品は、例えば、Hoechst Celanese社のCelanazole（登録商標）として市販されているが、ドライエッチング装置の各種の物品への用途は全く記載もないしは示唆もされていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来の問題点を解決した、ドライエッチング装置内又はその周辺で用いられる各種物品であって、その劣化を防ぎ、長寿命化、破損等に伴うメンテナンス作業の合理化、ひいてはエッチング装置そのものの長寿命化、合理化及び性能を改善することができるドライエッチング装置用ポリベンゾイミダゾール系樹脂製物品を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、ドライエッチング装置のチェンバー内又はその周辺で使用される物品であって、少なくとも表面部分がポリベンゾイミダゾール10～80重量%及びポリアリーレンケトン90～20重量%を含有する均質混合物から成ることを特徴とするドライエッチング装置用ポリベンゾイミダゾール系樹脂製物品が提供される。

【0010】 以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の物品の材料に用いられるポリベンゾイミダゾール（以下「PBI」ともいう）は、熱安定性、耐酸化分解性、耐加水分解性等に優れた複素環式ポリマーであり、例えば、1種又は2種以上の芳香族テトラアミンと、1種又は2種以上の芳香族、脂肪族又は複素環式ジカルボン酸、そのエステル又は無水物を、一段法又は二段法で熔融重合させることによって製造することができ、その製造方法は多数の米国特許、例えば米国再発行特許第26,065号、米国特許第3,313,783、3,509,108、3,518,234、3,555,389、3,433,772、3,408,336、3,578,644、3,549,603、3,708,439、4,154,919、4,312,976、4,377,546、4,549,388号に記載されている。また、PBIの製造方法はJ. P. Critchley, G. J. KnightおよびW. W. Wright著「耐熱性ポリマー—技術的に有用な材料」(Heat

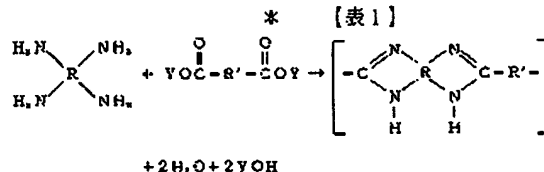
(3)

特開平8-41309

3  
-Resistant Polymers-Technologically Useful Materials) Plenum Press, New York (1983). 第259~322頁にも解説されている。

4  
\*【0011】前記芳香族テトラアミンと、前記芳香族、脂肪族又は複素環式ジカルボン酸、そのエステル又は無水物との縮合反応により、ポリベンゾイミダゾールを生成させる反応式を下記に示す。

【表1】



{式中、Rは四価の芳香族基であり、アミノ基との結合手はその芳香族の隣接炭素原子、即ちオルト炭素原子に対してになっている。R'は、二価の、芳香族基、アルキレン基又は複素環基である。(尚、R、R'はそれぞれ1種又は2種以上の各基であってもよい。)

Yは水素原子、アリール基、アルキル基を表す。}

【0012】本発明において使用することができる芳香族テトラアミン成分は、たとえば下記一般式(1)を有するものである。

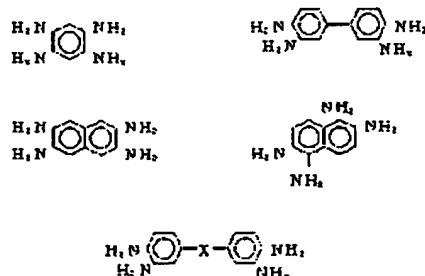
【化1】



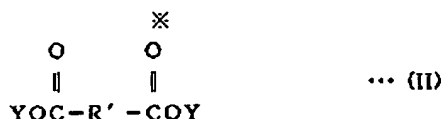
(式中、Rは前記したとおりのものである。)

【0013】芳香族テトラアミン成分の具体例としては、下記表2に示すものが挙げられる。

【表2】



30



{式中、Yは、水素原子、アリール基またはアルキル基であることができるが、Yの95%以下は水素またはフェニルである。}

従って、ジカルボン酸成分は遊離酸と少なくとも1つのジエステルおよび/またはモノエステルとの混合物；ジエステルおよび/またはモノエステルの混合物；または単一のジアルキルエステル、モノエステル、または混合アリール-アルキルもしくはアルキル/アルキルエステルよりなることができるが、全部が遊離酸またはジフェ

ニルエステルよりなることができる。Yがアルキルである場合には、Yは好ましくは1ないし5個の炭素原子を含み、もっとも好ましくはメチルである。Yがアリールであるときには、Yは1ないし5個の炭素原子を含むアルキルまたはアルコキシのような任意の不活性一価の基で置換されるかまたは無置換の、前記RまたはR'であることができる。芳香族基の1つを除き水素ですべての原子価を飽和させることによって得られる任意の一価の芳香族基であることができる。該アリール基の具体例と

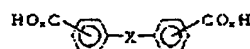
(4)

特開平8-41309

5

しては、フェニル、ナフチル、三種類のフェニル基および三種類のトリル基である。好ましいアリール基は通常フェニルである。

【0015】本発明において用いられるジカルボン酸の適当なジカルボン酸には、芳香族ジカルボン酸；脂肪族ジカルボン酸（好ましくは4ないし8個の炭素原子を有するもの）；およびカルボキシル基がピリジン、ピラジメ



（式中、Xは先に芳香族テトラアミンにおいて定めた通りである。）

【0017】たとえば、以下のジカルボン酸を好適に使用することができる。すなわち、イソフタル酸；テレフタル酸；4, 4'-ビフェニルジカルボン酸；1, 4-ナフタレンジカルボン酸；ジフェン酸（2, 2'-ビフェニルジカルボン酸）；フェニルインダンジカルボン酸；1, 6-ナフタレンジカルボン酸；2, 6-ナフタレンジカルボン酸；4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸；4, 4'-ジフェニルチオエーテルジカルボン酸。これらの内でイソフタル酸が遊離酸またはエステルとして本発明の方法に用いるのにもっとも好ましいジカルボン酸である。

【0018】ジカルボン酸成分は、芳香族テトラアミン1モル当り総ジカルボン酸成分約1モルの割合で使用することができる。しかし、特定重合系中の反応物の最適な比率は通常の当業者によって容易に求めることができる。

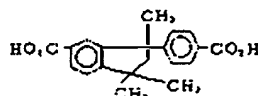
【0019】前記のような方法によって調製することができるポリベンゾイミダゾール類の事例には以下のものがある。すなわち、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンゾイミダゾール；ポリ-2, 2'-(p-フェニレン)-5, 5'-ビベンゾイミダゾール；ポリ-2, 2'-(2, 2'-ビフェニレン)-5, 5'-ビベンゾイミダゾール；ポリ-2, 2'-(4, 4'-ビフェニレン)-5, 5'-ビベンゾイミダゾール；ポリ-2, 2'-(1, 1', 3, 3'-トリメチルインダニレン)-5, 5'-p-フェニレン-5, 5'-ビベンゾイミダゾール；2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンゾイミダゾール/2, 2'-(1, 1', 3, 3'-トリメチルインダニレン)-5, 5'-3, 3'-(p-フェニレン)-5, 5'-ビベンゾイミダゾールコポリマー；2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンゾイミダゾール

6

\*ン、フラン、キノリン、チオフェン、およびピランのような環状化合物中の炭素原子上の置換基である複素環式ジカルボン酸がある。

【0016】前記したように遊離酸またはエステルとして使用することができるジカルボン酸は、たとえば下記表3に示すような芳香族ジカルボン酸である。

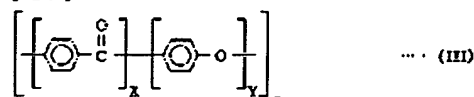
【表3】



ル-2', 2'-5, 5'-ビベンゾイミダゾールコポリマー；ポリ-2, 2'-(フリレン-2', 5')-5, 5'-ビベンゾイミダゾール；ポリ-2, 2'-(ナフタレン-1', 6')-5, 5'-ビベンゾイミダゾール；ポリ-2, 2'-(ナフタレン-2', 6')-5, 5'-ビベンゾイミダゾール；ポリ-2, 2'-アミレン-5, 5'-ビベンゾイミダゾール；ポリ-2, 2'-オクタメチレン-5, 5'-ビベンゾイミダゾール；ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-ジイミダゾベンゼン；ポリ-2, 2'-シクロヘキセニル-5, 5'-ビベンゾイミダゾール；ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンゾイミダゾール)エーテル；ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンゾイミダゾール)スルフィド；ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンゾイミダゾール)スルホン；ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンゾイミダゾール)メタン；ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンゾイミダゾール)プロパン-2, 2；ポリ-エチレン-1, 2-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンゾイミダゾール)エチレン-1, 2（この場合、エチレン基の二重結合は最終ポリマー中に残っている）。好ましいポリマーとしては、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンゾイミダゾールである。

【0020】本発明において用いられるポリアリーレンケトン耐薬品性に優れ、たとえば、下記一般式で表されるものである。

【化3】

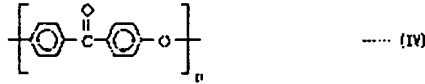


(5)

特開平8-41309

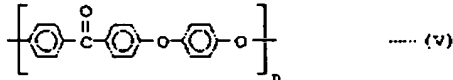
(式中、X、Yおよびnは整数である)で表わされる。  
典型的なポリアリーレンケトンを下記に示す。下記繰り返し  
単位:

【化4】



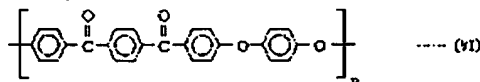
を有するポリエーテルケトン。下記繰り返し単位:

【化5】



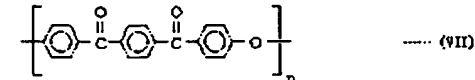
を有するポリエーテルエーテルケトン(PEEK)。該  
ポリエーテルエーテルケトンは、ポリエーテルケトン類  
に似た性質を有する結晶性熱可塑性樹脂である。下記繰  
り返し単位:

【化6】



を有するポリエーテルエーテルケトン。下記繰  
り返し単位:

【化7】



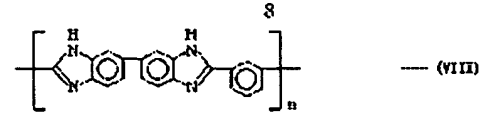
を有するポリエーテルケトン。本発明の実施に有  
用なポリアリーレンケトンは、ポリエーテルケトン又は  
ポリエーテルエーテルケトンである。

【0021】一般に、ポリベンゾイミダゾールは、良好  
な耐薬品性、大きな圧縮強さを有し、かつ高温におい  
てもそれらの性質を保持する。一方、ポリアリーレンケ  
トン類は良好な耐薬品性および中程度の圧縮強さを有する  
が、ポリベンゾイミダゾールと比較すると高温における  
機械的性質が劣る。前記のように、ポリベンゾイミダゾ  
ールの成形品は加工限界のために用途が限られるのに対  
して、ポリアリーレンケトン類の成形品は不十分な耐熱  
性および耐圧性のために用途が制約される。

【0022】本発明において、ポリベンゾイミダゾール  
およびポリアリーレンケトンの均質混合物を用いること  
によってすぐれた耐熱性および耐薬品性ならびに強度特  
性を有する成形品を製造することができる。該混合物の  
配合割合は、ポリベンゾイミダゾール10~80重量  
%、ポリアリーレンケトン90~20重量%である。

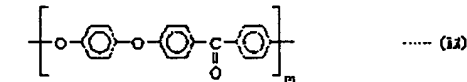
【0023】本発明の物品の材料に好ましく用いられる  
PBIの混合物は、下記の構造式(VIII)で示されるポリ  
-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベン  
ゾイミダゾールと下記の構造式(IX)で示されるポリエ  
ーテルエーテルケトンとの混合物である。

【化8】



(式中、nは重合度を示す。)

【化9】



10 (式中、mは重合度を示す。)

【0024】本発明において用いられるPBI均質混合  
物は、耐熱性、耐薬品性、耐放射線性に優れており、  
耐熱性や耐プラズマ性が要求されるドライエッチング装  
置内又はその周辺で使用される部品の材質としては非常  
に好適である。

【0025】本発明においてPBI混合物が施される物  
品には、広くドライエッチング装置のチャンバー内又は  
その周辺で使用される物品が含まれ、例えば、ボルト、  
ナット、ブッシュ軸受、クランプリング又は被エッ  
チング部材固定用治具、及びそれらに類似する物品があ  
る。被エッチング部材とは、ドライエッチングによって  
エッチング処理を受ける部材のことをいい、例えば、半  
導体ウエハー、液晶表示板、ハードディスク等がある。

【0026】また、本発明において、ドライエッチング  
装置のチャンバー内とは、エッチング環境にさらされる  
反応場をいい、また、その周辺とは、例えば、チャン  
バーと該チャンバーを外部から覆う石英部品とを固定する  
部品等をいう。

【0027】本発明において、ドライエッチング装置と  
は、前記したようにリソグラフィによりパターン形成  
したシリコンウエハーにガスを供給し、反応を起こさ  
せ、蒸気圧の高い物質又は揮発性の高い物質を生成せし  
めることによって、エッチングを行う装置をいう。好ま  
しくは、本発明の部品が使用されるドライエッチング装  
置は、プラズマエッチング装置である。

【0028】本発明によるPBI混合物から成る物品の  
作製方法には特に制限はない。例えば、PBI混合物の  
粉末を所望の形状に焼結成形するか、またはPBI混合  
物をペレット化し、射出成形方法により所望の形状に成  
型する。例えば、この種PBI混合物の成形方法は、前  
記特開平3-41150号公報、特開平2-29683  
4号公報に開示されており、同様な方法で成形すること  
ができる。

【0029】本発明においては、PBI、ポリアリー  
レンケトンの他に、たとえば、PI、PAI、ガラスファ  
イバー、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、カーボンファイバーを混合してもよ  
い。

【0030】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明  
を更に詳細に説明する。

(6)

特開平8-41309

9

10

## 【実施例1】、【比較例1】

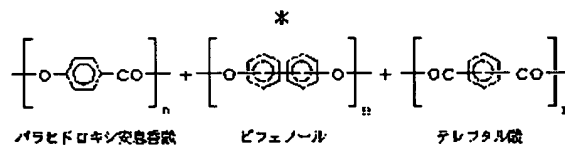
5インチシリコンウエハー用クランプリング及び固定用治具を、東洋機械金属社製 射出成形機を用いて射出成形した。固定治具の材料は下記のものを示す。

① PBI/PEEKは、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンゾイミダゾール50重量%と前記式(IV)で示されるポリエーテルエーテルケトン50重量%の混合物である。

② PBI

ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンゾイミダゾール

③ PEEK

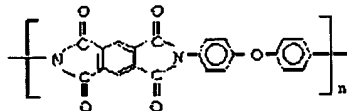


(式中、nは重合度を示す。)

④ ポリイミド

下記化12で示されるポリイミド

【化12】



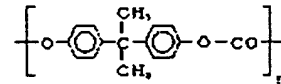
(式中、nは重合度を示す。)

\* 前記式(IV)で示されるポリエーテルエーテルケトン

④ ポリカーボネート

下記化10で示されるポリカーボネート

【化10】



(式中、nは重合度を示す。)

⑤ 芳香族ポリエステル

下記化11で示される芳香族ポリエステル

【化11】

\*

※【0031】該固定用治具を、プラズマエッチング装置内に実装し、エッチング操作を行い、可使用寿命を比較した。可使用寿命は、該治具にクラック、消耗、汚れ等が生じ、交換又は洗浄が必要か否かを目視にて判別した。その結果を材料の寿命として表4に示す。また、これらのリングのパーティクル量をパーティクルカウンターによって測定した結果を表4に示す。この際、ポリカーボネートのパーティクル量を100とした。

【0032】

【表4】

	材 料	寿 命	パーティクル量
実施例1	①PBI/PEEK	2カ月	75
比較例1	②PBI	2カ月	85
	③PEEK	0.7カ月	90
	④ポリカーボネート	0.5カ月	100
	⑤芳香族ポリエステル	0.75カ月	90
	⑥ポリイミド	1.5カ月	80

【0033】【実施例2】PBI(実施例1で用いたポリベンゾイミダゾール)/PEEK混合物(40wt%:60wt%)の圧縮成形体を旋盤加工して、M6のメートル並目ネジを作製した。このネジをプラズマエッチング装置のチャンバーとそれを覆う石英管との固定に用い、耐薬品性、耐摩耗性及び機械強度劣化を観察した。チャンバー内で使用した薬品はテトラフルオロメタンであった。その結果、使用後3カ月経過しても、ネジの物性に変化はなかった。

【0034】【比較例2】ポリカーボネートを材料として、実施例2と同様の寸法を有するネジを作製した。このネジを実施例2と同様の部分に用い、実施例2と同様の

の条件下で耐薬品性、耐摩耗性及び機械強度劣化を観察した。その結果、使用後4週間で、クラック、摩耗等の著しい変化が生じ、使用不能となった。

【0035】

【発明の効果】本発明の如く、PBI及びポリアリーレンケトンを含む均質混合物をドライエッチング装置のチャンバー内又はその周辺で使用される物品の材料として用いることにより、かかる物品のプラズマ等による劣化を防ぎ、長寿命化、破損等に伴うメンテナンス作業の合理化、ひいてはエッチング装置そのものの長寿命化、合理化および性能改善が可能となった。